

FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2003171548
Publication date: 2003-06-20
Inventor: SATO ICHIRO; OKADA KOJI; SHINOHATA MASAHIRO
Applicant: SUMITOMO DOW LTD
Classification:
- **international:** C08K5/521; C08L51/04; C08L55/02; C08L69/00;
C08K5/00; C08L51/00; C08L55/00; C08L69/00; (IPC1-
7): C08L69/00; C08K5/521; C08L55/02; C08L27/12;
C08L51/04; C08L27/12; C08L51/04; C08L69/00
- **europen:**
Application number: JP20010375494 20011210
Priority number(s): JP20010375494 20011210

Report a data error here

Abstract of JP2003171548

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant thermoplastic resin composition which is excellent in initial flame retardancy and mechanical properties and can keep reduction in flame retardancy and mechanical properties and the thermal discoloration at a very low level even when recycled and reused.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-171548

(P2003-171548A)

(43)公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(5)

(51)Int.Cl.
C 08 L 69/00
C 08 K 5/521
C 08 L 55/02
// (C 08 L 55/02
51:04

識別記号

F I
C 08 L 69/00
C 08 K 5/521
C 08 L 55/02
51:04
27:12

コード(参考)
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-375494(P2001-375494)
(22)出願日 平成13年12月10日 (2001.12.10)

(71)出願人 396001175
住友ダウ株式会社
東京都中央区日本橋二丁目15番3号
(72)発明者 佐藤 一郎
大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友ダ
ウ株式会社内
(72)発明者 岡田 耕治
大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友ダ
ウ株式会社内
(72)発明者 篠畠 雅啓
大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友ダ
ウ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) ポリカーボネート樹脂1~99重量%および(B)ゴム強化スチレン系樹脂99~1重量%からなり、前記(A)および(B)の合計量100重量部に対して、(C)リン酸エステル系難燃剤2~20重量部、(D)ゴム質共重合体0.5~10重量部および(E)繊維形成型の含フッ素ポリマー0.05~2重量部を配合してなる組成物において、当該(D)ゴム質共重合体はその金属不純物がナトリウムおよび/またはカリウムであり、かつその金属不純物の総量が10ppm以下であることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、初期の難燃性、機械物性に優れるだけでなく、リサイクルして使用しても難燃性、機械物性の低下、熱変色を極めて低く抑えることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂1～99重量%および(B) ゴム強化スチレン系樹脂99～1重量%からなり、前記(A)および(B)の合計量100重量部に対して、(C) リン酸エステル系難燃剤2～20重量部、(D) ゴム質共重合体0.5～10重量部および(E) 繊維成型の含フッ素ポリマー0.05～2重量部を配合してなる組成物において、当該(D) ゴム質共重合体はその金属不純物がナトリウムおよび/またはカリウムであり、かつその金属不純物の総量が10 ppm以下であることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) ゴム強化スチレン系樹脂が、塊状重合法により製造されたアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 (D) 特定のゴム質共重合体が、そのコア一部が全体の70重量%以上のポリブタジエンで構成され、かつ当該ポリブタジエンと共に重合する単量体が芳香族ビニル化合物、アルキル基の炭素数が1～3の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、ビニルシアン化合物から選ばれた1種以上の単量体であるゴム質グラフト共重合体であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 (E) 繊維成型の含フッ素ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳細にはポリカーボネート樹脂とゴム強化スチレン系樹脂とのポリマーブレンドにリン酸エステル系難燃剤、フッ素系滴下防止剤とともに特定のゴム質共重合体を配合することにより、極めて優れた難燃性、リサイクル性を有する難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート樹脂やこれにABS(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合ポリマー)等ゴム強化スチレン系樹脂をブレンドしたポリマーブレンドは、電気/電子、OA等分野の数多くの製品に広く使用されている。近年、これらの分野では製品の安全性をより高めるため、高度の難燃性が材料に求められており、さらにこれに加えて製品のリサイクルが要望されている。こういった状況下においては、当然のことながらこれら製品に適用される材料に対しても、単に初期の機械的物性や難燃性に優れることのみにとどまらずリサイクル性にも優れる、つまり材料をリサイクル使用した場合においても、優れた機械的物性や難燃性を保持し続けることが必要不可欠の要件である。

【0003】 ポリカーボネート樹脂とゴム強化スチレン系樹脂のポリマーブレンドをリサイクルして使用すると、材料のリサイクル時に熱履歴が加えられるため、一般的に材料中のゴムの劣化による機械物性の低下や難燃性の低下等の不具合が発生する。

【0004】 また、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とのポリマーブレンドの場合、ABS樹脂中の不純物によりポリカーボネート樹脂自体も劣化(分子量低下)を起こし、機械物性、難燃性等の低下や外観変化等さまざまな不具合が発生することがある。

【0005】 そこで、ABS樹脂に不純物の少ない塊状重合(バルク重合)品を使用し、リサイクル性を向上させる試みがなされているが、ABS樹脂の塊状重合品はその重合方法の点からABS樹脂中のゴム量を高く設定することが困難であり、必然的にポリカーボネート樹脂とのポリマーブレンドの機械的物性、特に衝撃強度等の向上は限られたものとなってしまうという問題点があった。

【0006】 この改良のために、前述のポリマーブレンドにゴム効率の極めて高いMBS(メチルメタアクリレート/ブタジエン/スチレン共重合ゴム)等のゴム質共重合体を加えて強度を改善することが試みられているが、得られたポリマーブレンドの難燃性やリサイクル性の改善が十分ではなく、目的とする優れた難燃性、機械的物性、リサイクル性を具備したポリマーブレンドを得るには至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、リン酸エステル系難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂とゴム強化スチレン系樹脂との難燃性ポリマーブレンドにおいて、その難燃性やリサイクル性を従来よりも著しく改良した、すなわち初期の難燃性、機械物性を高めるだけにとどまらずリサイクルした場合の難燃性、機械物性の低下、熱変色を極めて低く抑えることを可能とした難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述の課題に鋭意取り組んだ結果、ポリカーボネート樹脂とゴム強化スチレン系樹脂とのポリマーブレンドに、リン酸エステル系難燃剤、フッ素系滴下防止剤とともに特定のゴム質共重合体を配合することにより、難燃性、リサイクル性の改善が発現されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、(A) ポリカーボネート樹脂1～99重量%、および(B) ゴム強化スチレン系樹脂99～1重量%からなり、前記(A)および(B)の合計量100重量部に対して、(C) リン酸エステル系難燃剤2～20重量部、(D) ゴム質共重合体0.5～10重量部、および(E) 繊維成型の含フッ素ポリマー0.05～2重量部を配合してなる組成物に

おいて、当該 (D) ゴム質共重合体はその金属不純物がナトリウムおよび/またはカリウムであり、かつその金属不純物の総量が 10 ppm 以下であることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明にて使用されるポ (A) リカーボネット樹脂とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネットなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) から製造された芳香族ポリカーボネット樹脂が挙げられる。

【0012】上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパンのようなビス (ヒドロキシアリール) アルカン類、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンのようなビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類等が挙げられる。

【0013】これらは、単独または2種類以上混合して使用される。これらの他に、ビペラジン、ジビペリジルハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシフェニル等を混合して使用してもよい。

【0014】さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混

合使用してもよい。3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1, 3, 5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゾール、1, 1, 1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンおよび2, 2-ビス-[4, 4-(4, 4'-ジヒドロキシジフェニル)-シクロヘキシル]-ブロバンなどが挙げられる。

【0015】本発明にて使用される (B) ゴム強化スチレン系樹脂とは、(a)芳香族ビニル単量体成分、(b)シアノ化ビニル単量体成分および(c)ゴム質重合体を共重合体の構成成分として含む (B-1) 共重合体と前記(a)および(b)を共重合体の構成成分として含む (B-2) 共重合体とから構成されることを特徴とする樹脂である。好ましく (B) ゴム強化スチレン系樹脂の例としては、(c)ゴム質重合体の存在下に(a)、(b)成分がグラフト共重合したグラフト共重合体を含むものが挙げられ、さらに好ましくは塊状重合によって作られるABS樹脂 (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体) が挙げられる。

【0016】(a)芳香族ビニル単量体成分としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -、 β -、 γ -メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、これらを一種または二種以上使用することができる。好ましくはスチレンが使用される。

【0017】(b)シアノ化ビニル単量体成分としては、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が挙げられ、これらを一種または二種以上使用することができる。好ましくは、アクリロニトリルが使用される。

【0018】(c)ゴム質重合体としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体またはブロック共重合体、当該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、イソブレン-ブタジエン共重合体等のジェン系ゴム、エチレン-プロピレンのランダム共重合体またはブロック共重合体、ポリイソブレン、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン-メタクリレート、エチレン-ブチラクリレートなどのエチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、例えばブチラクリレート-ブタジエン共重合体などのアクリル系弹性重合体、エチレン-酢酸ビニル等のエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体、エチレン-ブロピレン-ヘキサジエン共重合体などのエチレン-ブロピレン非共役ジエンターポリマー、ブチレン-イソブレン共重合体、塩素化ポリエチレン等が挙げられ、これらを一種または2種以上の組合せで使用することできる。好ましいゴム質重合体としては、ジェン系ゴム、エチレン-ブロピレン非共役ジエンターポリマーおよびアクリル系弹性

40

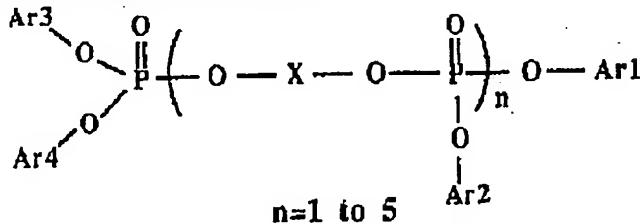
重合体であり、特に好ましくはポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエン共重合体である。

【0019】上記(a)、(b)、(c)の各成分の組成比には特に制限ではなく、用途に応じて調整可能である。また、(B-1)共重合体には、上記の成分(a)、(b)、(c)の他に、これらの成分と共に重合可能な单量体を本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

【0020】そのような共重合可能な单量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N- α -クロロフェニルマレイミド等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類；等を挙げることができ、これらの单量体は一種または二種以上で使用することができる。

【0021】(B-2)共重合体は、前述の(a)芳香族ビニル单量体成分および(b)シアン化ビニル单量体成分から構成され、好適にはSAN樹脂(スチレン-アクリロニトリル共重合体)が使用される。(B-2)共重合体は、得られた難燃性熱可塑性樹脂組成物の成形性(流动性)の改善に寄与する。

【0022】上記(a)、(b)の各成分の組成比には特に制*



上記一般式において、式中Ar1、Ar2、Ar3、Ar4は、各々、同一もしくは相異なる1価の芳香族基であり、フェニル基、クレジル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基等が挙げられる。また、Xは2価のフェノール類より誘導される芳香族基であり、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノール、4-*t*-ブチルカテコール、2-*tert*-ブチルヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールSスルフィド、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3、5ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。これらの、2価のフェノールは、レゾルシノール、ヒドロキノール、ビスフェノールAが好ましく、更には、レゾルシノールがより好ましい。

【0026】(C)リン酸エステル系難燃剤は、上記の2価のフェノール類およびAr1・OHで表される1価のフェノール類と、オキシ塩化物との反応によって得ら

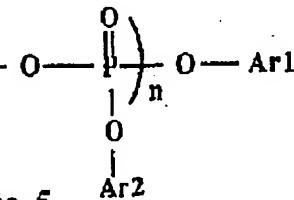
*限ではなく、用途に応じて調整可能であるが、好ましくは、(B-2)共重合体を基準にして(a)成分が95～50重量%、(b)成分が5～50重量%であり、さらに好ましくは(a)が90～65重量%、(b)が10～35重量%である。また、(B-2)共重合体には、上記の成分(a)、(b)の他に、これらの成分と共に重合可能な单量体を本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

【0023】そのような共重合可能な单量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N- α -クロロフェニルマレイミド等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類；等を挙げることができ、これらの单量体は一種または二種以上で使用することができる。

【0024】本発明にて使用される(C)りん酸エステル系難燃剤としては、下記一般式にてあらわされる化合物である。

【0025】一般式

【化1】



れ、例えば、フェニル・レゾルシノリホスフェート、クレジル・レゾルシノリホスフェート、フェニル・クレジル・レゾルシノリホスフェート、フェニル・ヒドロキノンリホスフェート、クレジル・ヒドロキノンリホスフェート、フェニル・クレジル・ヒドロキノンリホスフェート、フェニル・2、2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン(：ビスフェノールA型)リホスフェート、クレジル・2、2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン(：ビスフェノールA型)リホスフェート、フェニル・クレジル・2、2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン(：ビスフェノールA型)リホスフェート、キシリル・レゾルシノリホスフェート、フェニル、*p*-*t*-ブチルフェニルレゾルシノリホスフェート、フェニルインプロピルフェニルレゾルシノリホスフェート、クレジルキシリルレゾルシノリホスフェート、フェニルインプロピルフェニルジソプロピル

フェニルレゾルシンポリホスフェート等が挙げられる。これらは市販品として容易に入手可能である。

【0027】(C) リン酸エステル系難燃剤の配合量は、(A) ポリカーボネート樹脂と(B) ゴム強化スチレン系樹脂の合計量100重量部に対して、2~20重量部である。配合量が2重量部未満の場合は十分な難燃性が得られず、また20重量部を超えると機械的物性や耐熱性が大きく損なわれる所以好ましくない。好ましくは3~15重量部、さらに好ましくは8~12重量部の範囲である。

【0028】本発明にて使用される(D) ゴム質共重合体とは、ポリブタジエンの存在下にこれと共に重合可能な単量体をグラフト共重合させ、そのポリブタジエンの含有率が全体の70重量%以上であるゴム質グラフト共重合体であり、かつ該ゴム質共重合体中の金属不純物がナトリウムおよび/またはカリウムであって、その金属不純物の総量が1.0 ppm以下であることを要件とする。当該金属不純物が1.0 ppmを超えると難燃性、リサイクル性が低下する所以好ましくない。前記の金属不純物の測定方法は、以下のとおりである。

①テフロン(登録商標)製密封容器に試料(ゴム質共重合体)8gと超純水80mlを入れ、95°Cに設定した乾燥器中で24時間、溶出操作を行う。

②その溶出液をろ過しながら100mlにメスアップする。

③メスアップされた試験液をICPまたはゼーマン原子吸光分析法によりナトリウムおよびカリウムの定量分析を行う。

【0029】上記共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数が1~3の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物；等が挙げられ、これらは一種もしくは二種以上用いても良い。

【0030】(D) ゴム質共重合体の重合方法としては、一般的な乳化重合方法があげられる。該共重合体中の金属不純物濃度を下げる方法としては、乳化重合完了後のゴム質グラフト共重合体ラテックスを一旦公知の酸または塩を用いて酸析もしくは塩析し、約1~数10μ程度のポリマー微粒子を含むスラリーを得た後に、このスラリーに水に難溶でかつ当該ゴム質グラフト共重合体を溶解しないが十分漏らし得る有機液体、例えばペンタン、ヘキサン、ヘブタン等のパラフィン系溶媒等を該共重合体100重量部に対し60~500重量部添加、混合し、この有機液体を含んだポリマーのスラリー液を再度水に分散させ、有機液体を除去した後、通常の方法により、脱水、水洗、乾燥する方法があげられる。

【0031】(D) ゴム質共重合体中のポリブタジエンの含有率は、70重量%以上であることが好ましい。

0重量%未満の場合は、十分な難燃性、リサイクル性が得られなくなる場合がある。

【0032】(D) ゴム質共重合体の配合量は、(A) ポリカーボネート樹脂と(B) ゴム強化スチレン系樹脂の合計量100重量部に対して0.5~10重量部である。配合量が前述の量より少なくて多くても十分な難燃性、リサイクル性が得られない所以好ましくない。好ましくは、2~8重量部、さらに好ましくは4~6重量部の範囲である。

10 【0033】本発明にて使用される(E) 繊維形成型の含フッ素ポリマーとは、難燃性熱可塑性樹脂組成物中で繊維構造(フィブリル状構造)を形成するものがよく、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体(例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロブロピレン共重合体等)、米国特許第4379910号に示される様な部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。

20 【0034】これらは、燃焼時の滴下防止剤として使用され、好適にはポリテトラフルオロエチレンが使用される。その代表的な市販品の例としては、デュポンフロロケミカル社のテフロン6CJ、ダイキン工業社のネオフロンFA500、旭ガラス社のCD076等が挙げられ、容易に入手可能である。

【0035】(E) 繊維形成型の含フッ素ポリマーの配合量は、(A) ポリカーボネート樹脂と(B) ゴム強化スチレン系樹脂の合計量100重量部あたり0.05~2重量部である。配合量が0.05重量部未満では、難燃性が低下する所以好ましくない。また、2重量部を超えると、機械物性が得られなかったり、表面外観が悪化するといった問題が発生する所以好ましくない。より好適な配合量は、0.2~1重量部の範囲である。

30 【0036】さらに、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、各種の添加剤、例えば、シリコーン系難燃剤、離型剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、各種染料、顔料、各種フィラー(ガラス繊維、ガラスバウダー、ガラスフレーク、タルク、炭素繊維、金属ファイバー、ウイスカー等)、帶電防止剤、エポキシ大豆油や流動パラフィン等展着剤等の添加剤を配合してもよい。

40 【0037】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造するにあたり、前述の各種構成成分を同時にもしくは別個に配合してもよい。配合にあたっては特に制限はなく、公知の混合機、例えばタンブラー、リボン・ブレンダー、混合槽に攪拌羽根を装備した高速ミキサー等により材料を混合し、押出機により溶融混練する方法が挙げられる。

【0038】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。

い。尚、「部」、「%」は断りの無い限り、重量基準に基づく。

【0039】(難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造)使用した配合成分は、それぞれ以下のとおりである。なお、各種配合成分の配合量は表1および表2に示した。

ポリカーボネート樹脂: ビスフェノールAとホスゲンから合成されたポリカーボネート樹脂(住友ダウ社製カリバー200-20、分子量: 18600)

ゴム強化スチレン系樹脂: 塗状重合法ABS樹脂(日本エイアンドエル社製サンタックAT07、ゴム量: 20%)

リン酸エステル系難燃剤

1,3フェニレンビス(ジキシレニルフォスフェート)
(旭電化工業社製アデカスタブFP500(以下、難燃剤①と略記))

ビスフェノールAジフォスフェート(旭電化工業社製アデカスタブFP700(以下、難燃剤②と略記))

ゴム質共重合体: ポリブタジエンにスチレンをグラフトした共重合体(ゴム量: 80%、不純物(ナトリウムおよびカリウム)の総計: 7 ppm、以下MBS①と略記)

ポリブタジエンにスチレンをグラフトした共重合体(ゴム量: 80%、不純物(ナトリウムおよびカリウム)の総計: 50 ppm、以下MBS②と略記)

ポリブタジエンにスチレンをグラフトした共重合体(ゴム量: 65%、不純物(ナトリウムおよびカリウム)の総計: 7 ppm、以下MBS③と略記)

繊維形成型の含フッ素ポリマー: ポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業社製ネオフロンFA500)

(以下、PTFEと略記する。)

【0040】配合方法としては、前述の各種配合成分を表1および表2に示す配合量にて一括してタンブラーに投入し、10分間乾式混合した後、二軸押出機(神戸製鋼社製KTX37)を用いて、溶融温度220°Cにて溶融混練し、難燃性熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

* 【0041】得られたペレットを用いて、射出成形機(日本製鋼社製J100E-C5)にて溶融温度260°Cの条件下、機械物性評価用試験片(物性評価用試験片と50×60×3mmの平板を同時に得るファミリーキャビネット型を用いた)とUL94燃焼性評価用の試験片(UL94V用1.6mm厚み試験片、UL94・5V試験用2mm厚み試験片(いずれも短冊状)とUL94・5V試験用の2mm厚み平板)を作成した。

【0042】リサイクル性を評価するために、前述のようにして得られたペレットを使用して、40mm単軸押出機(田辺プラスチック機械社製)により、280°Cの溶融温度下、真空ベント引きをせずに(ベント口を開放の状態にして)再造粒した。この再造粒操作を合計5回、繰り返して得られたペレットを用いて、射出成形機(日本製鋼社製J100E-C5)にて溶融温度260°Cの条件下、機械物性評価用試験片とUL94燃焼性評価用の試験片(UL94V用1.6mm厚み試験片、UL94・5V試験用2mm厚み試験片(いずれも短冊状)とUL94・5V試験用の2mm厚み平板)を作成した。

【0043】評価方法はそれぞれ下記のとおりである。衝撃強度: 23°Cにおける1/8インチ厚みのノッチ付アイソット衝撃強度ASTMD256に準拠して測定した。数値が30Kg-cm/cm以上を合格とした。

【0044】燃焼性: 下記のUL94V、UL94・5V燃焼試験法に準拠して、燃焼性を評価した。評価の基準は、ここではV-0と5VBを合格とした。

(UL94V試験) 試験片を温度23°C、湿度50%の恒温室の中で48時間放置し、アンダーライターズ・ラボラトリーズが定めているUL94試験(機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験)に準拠して難燃性の評価を行った。UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を1秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下のクラスに分けられる。

	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下

ドリップによる綿の着火

上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの滴下(ドリップ)物によって着火されるかどうかによって決定される。試験片の厚み1.6mmで試験を行った。

バーテスト: 鉛直に保持した所定の大きさの試験片に、斜め20°の方向からバーナーの炎を接炎する。接炎の方法としては、「5秒間接炎-5秒間休止(炎を一旦離す)」を5回繰り返す。第5回目の接炎後の燃焼時間ならびにグローイング時間を測定する。基準は以下のとおり:

燃焼時間: 60秒以下

グローイング時間: 60秒以下

ドリッピング: なし

50 平板試験: 水平に保持した所定の大きさの試験片の下面

(UL94・5V試験) UL94・5V試験についてはバーテストと平板試験が実施され、以下のような内容となる。なお、試料の状態調整は、UL94・V試験と同様である。

中央にバーナーの炎を垂直に接炎する。接炎の方法としては、「5秒間接炎—5秒間休止（炎を一旦離す）」を5回繰り返す。第5回目の接炎後の燃焼時間ならびにグローリング時間を測定する。基準は以下のとおり：

燃焼時間：60秒以下

グローリング時間：60秒以下

ドリッピング：なし

まず試験A（バー試験）を行う。試験Aに不合格の場合には5V不合格と判定する。試験Aに合格の場合には、次に試験B（平板試験）を行う。試験Bに合格した場合は5VAと判定し、これに不合格の場合は5VBと判定する。試験Bに合格しても試験Aに不合格の場合は5V不合格と判定する。試験片の厚み2mmで試験を行った。

【0045】熱変色性（△E）：リサイクル前後のペレ*

* ットから作成された平板について、高速分光光度計（村上色彩技術研究所製CMS35-SP）を使用し、それぞれの色の3刺激値、X、Y、Zを測定する。得られたX、Y、Zから次式により△Eを求める。

$$\Delta E = [(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2 + (Z_2 - Z_1)^2]^{1/2}$$

ここで、

X1、Y1、Z1：リサイクル前の値

X2、Y2、Z2：リサイクル後の値

10 △Eが1.5未満を合格とした。

【0046】それぞれの評価結果について、表1および表2にまとめて示した。

【0047】

【表1】表1 難燃性熱可塑性樹脂組成物の配合処方と評価結果

	実施例		
	1	2	3
ポリカーボネート 樹脂（部）	80	70	80
ゴム強化ステレン系樹 脂（部）	20	30	20
難燃剤①（部）	12	15	—
難燃剤②（部）	—	—	12
MBS①（部）	5	5	5
PTFE（部）	0.4	0.4	0.4
リ サ イ ク ル 前 UL 94燃焼性V 試験	V-0	V-0	V-0
リ サ イ ク ル 前 UL 94燃焼性5 V試験	5VB	5VB	5VB
リ サ イ ク ル 前 アイソッド衝撃強 度 Kg/cm/cm	60	56	59
リ サ イ ク ル 後 UL 94燃焼性V 試験	V-0	V-0	V-0
リ サ イ ク ル 後 UL 94燃焼性5 V試験	5VB	5VB	5VB
リ サ イ ク ル 後 アイソッド衝撃強 度 Kg/cm/cm	58	54	56
リ サ イ ク ル 後 熱変色度 (△E)	1	1.2	1

【0048】

評価結果

【表2】表2 難燃性熱可塑性樹脂組成物の配合処方と

	比較例				
	1	2	3	4	
ポリカーボネート 樹脂(部)	80	80	80	80	
ゴム強化ステレン系樹 脂(部)	20	20	20	20	
難燃剤①(部)	12	12	12	12	
MBS①(部)	0.1	12	-	-	
MBS②(部)	-	-	5	-	
MBS③(部)	-	-	-	5	
PTFE(部)	0.4	0.4	0.4	0.4	
リ サ イ ク ル 前 度 Kgcm/cm	UL 94燃焼性V 試験	V-0	V-1	V-0	V-0
リ サ イ ク ル 前 度 Kgcm/cm	UL 94燃焼性5 V試験	5VB	NR*1	5VB	5VB
リ サ イ ク ル 前 度 Kgcm/cm	アイソッド衝撃強 度	40	66	55	45
リ サ イ ク ル 後 度 Kgcm/cm	UL 94燃焼性V 試験	V-2	NR	V-2	V-2
リ サ イ ク ル 後 度 Kgcm/cm	UL 94燃焼性5 V試験*1	NR	NR	NR	NR
リ サ イ ク ル 後 度 Kgcm/cm	アイソッド衝撃強 度	15	60	20	18
リ サ イ ク ル 後 度 (△E)	熱変色度 (△E)	0.8	4.2	4.5	1.1

*1：燃焼性NRとは、V-0、V-1、V-2いずれのレーティングでもないことを意味する。

【0049】実施例1～3は、本発明の全ての要件を満足する難燃性熱可塑性樹脂組成物を用いた場合であるが、いずれも燃焼性、機械物性、熱変色性、リサイクル性に優れており、何ら問題は認められなかった。一方、本発明の要件を満足しない比較例1では、ゴム質共重合体の配合量が範囲外（下限より少ない）となっているため、リサイクル後の燃焼性と機械物性が劣っていた。比較例2ではゴム質共重合体の配合量が範囲外（上限より多い）となっているため、リサイクル前においてすでに燃焼性が劣っており、さらに、リサイクル後の熱変色も*

*大であった。比較例3においては、本発明の要件を満足しないゴム質共重合体が使用されているため、やはりリサイクル後の難燃性、熱変色性、機械強度全ての面において劣っていた。比較例4の場合も本発明の要件を満足しないゴム質共重合体が使用されているため、やはりリサイクル後の難燃性、機械強度の面において劣っていた。

【0050】

【発明の効果】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、初期の難燃性、機械物性に優れるだけでなく、リサイクルして使用しても難燃性、機械物性の低下、熱変色を極めて低く抑えることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

マーク(参考)

C 08 L 27:12)

(C 08 L 69/00)

51:04

27:12)

F ターム(参考) 4J002 BD124 BD154 BN143 BN15X
CG01W CG02W EW046 FD136